

Virasto täyttää:

Patenttihakemus nro FI 91 3436

Hakemispäivä 16.7.91

Siirretty alkupäivä.

Tullut julkiseksi:

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PL 154 (Albertinkatu 25 A)

00181 Helsinki

PATENTTIHAKEMUS

Hakija täyttää:

Hakija(t):

Täydellinen nimi
Kotipaikka (kunta)
OsoiteNESTE OY
Espoo
Keilaniemi
02150 Espoo

(Jos useat yhdessä hakevat patenttia, ilmoitus siitä, onko joku heistä oikeutettu kaikkien puolesta vastaanottamaan patenttiviraston ilmoitukset)

Asiamies:

Nimi, kotipaikka ja osoite

Seppo Laine Ky
Lönnrotinkatu 19 A, 00120 Helsinki

Keksijä(t):

Nimi ja osoite

- 1) Tuomo Suntola, Vasamatie 25, 02360 Espoo
- 2) Suvi Haukka, Kymintie 42 A, 00560 Helsinki
- 3) Arla Kytökivi, Servin-Maijan tie 6 G 98, 02150 Espoo
- 4) Eeva-Liisa Lakomaa, Soukanahde 7 F 116, 02360 Espoo
- 5) Marina Lindblad, Kankurinkatu 2 A 18, 00150 Helsinki

Keksinnön nimitys:

(Mikäli mahdollista myös ruotsiksi)

Menetelmä halutun metallipitoisuuden omaavien heterogeenisten katalyyttien valmistamiseksi - Förfarande för framställning av heterogena katalysatorer med önskad metallhalt

Etuoikeus:

Päivä, maa ja numero

Jakamalla erotettu hakemus ☐Lohkaistu » ☐

Kantahakemuksen nro

Pyydetty alkupäivä

(Täytetään vain, jos hakemus perustuu aikaisempaan hakemukseen)

Liitteet:

- ☒ Hakemuskirjan jäljennös
- ☒ Selitys 3 kpl:ena
- ☒ Vaatimukset suom. ~~1000~~ »
- ☐ Tiivistelmä suom./ruots. »
- ☒ 2 kpl piirustuslehtiä »

☐ Tarvittavat tiedot PL 8 a §:n mukaisesta mikro-organismin talletuksesta

☐ Siirtokirja

☐ Valtakirja

☐ Etuoikeustodistus

Helsinki

16.

päivänä

heinä

kuuta 1991

Seppo Laine Ky

Maksut:

☒ Perusmaksu 1100 mk☒ Lisämaksu jokaisesta 10 ylittävästä patenttivaatimuksesta 400 mk☒ Viitejulkaisumaksu 150 mk

Alikirjoitus

Christoffer Sundman

Menetelmä halutun metallipitoisuuden omaavien heterogeenisten katalyyttien valmistamiseksi

Esillä olevan keksinnön kohteena on patenttivaatimusten 1 ja 9 johdantojen mukainen menetelmä kantajasta ja ainakin yhdestä katalyyttisesti aktiivisesta aineesta koostuvan heterogeenisen katalyytin valmistamiseksi.

Tällaisen menetelmän mukaan katalyyttisesti aktiivista osalajia tai tämän prekursoria sisältävä reagenssi syötetään reaktiotilaan, jossa se höyryfaasissa saatetaan reagoimaan kantajan pinnan kanssa.

Valmistettaessa heterogeenisiä katalyyttejä on katalyyttisesti aktiiviset aineet perinteisesti saatettu kantaja-aineen pintaan nestefaasista esim. impregnoimalla, saostamalla tai ioninvaihdolla. Lähtöaineina on tällöin käytetty kemiallisia yhdisteitä, usein suoloja, jotka liukenevat tunnettuihin liuottimiin. Tavallisimmin käytettyjä liuottimia ovat vesi ja alkoholit.

Valmistettavan katalyytin metallipitoisuutta säädellään impregnointitekniikassa muuttamalla metalliyhdisteen pitoisuutta liuoksessa ja käyttämällä tiettyä etukäteen laskettua liuosmäärää, joka impregnoidaan kokonaan huokoiseen kantaja materiaaliin.

Tämän perinteisen katalyytinvalmistuksen epäkohtana on se, että tarvitaan monta erilaista työvaihetta, jolloin valmistusvirheiden riski kasvaa. Katalyytin valmistus on hyvin herkkä olosuhteille ja vaatii siten tarkkaa kontrollia. Eräs toinen epäkohta liittyy liuottimien käyttöön. Liuottimet reagoivat näet usein kantajamateriaalin kanssa aiheuttaen pintarakenteeseen muutoksia. Liuottimissa on lisäksi usein epäpuhtauksia, jotka voivat vaikuttaa katalyytin aktiivisuuteen.

Nestefaasimenetelmien epäkohtien poistamiseksi on kehitetty erilaisia kaasufaasimenetelmiä, joissa kantajamateriaalit

saatetaan reagoimaan kaasu- tai höyryfaasissa olevien reagenssien kanssa, jotka sisältävät katalyyttisesti aktiivista osalajia tai tämän prekursoria. Kaasufaasissa valmistettaessa metalliyhdisteen pitoisuutta lopputuotteessa säädetään yleensä annostelemalla kaasua tietty määrä.

Näillä tunnetuilla kaasufaasimenetelmillä metalliyhdisteen keskimääräinen pitoisuus saadaan säädetyksi, mutta samanaikaisesti ei voida vaikuttaa aktiivisen osalajin jakaumaan kantajalla. Usein esiintyy aktiivisen komponentin kasautumista saarekkeiksi, jolloin kaikki metalliyhdisteen molekyylit eivät ole käytettävissä katalyyttisesti aktiivisina kohtina.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan menetelmä, jolla voidaan valmistaa heterogeenisiä katalyyttejä, joilla on haluttu aktiivisen osalajin pitoisuus.

Keksintö perustuu kahteen perusajatukseseen. Niinpä menetelmässä pyritään ensinnäkin aikaansaamaan tilanne, jossa kaasufaasissa olevien aineiden sitoutuminen kantajan pintaan määräytyy ensisijaisesti kantajan pinnan ominaisuuksien perusteella. Esillä olevan hakemuksen puitteissa tätä ilmiötä kutsutaan pintasidosselektiivisyydeksi. Pyritään näet saavuttamaan sellaiset reaktio-olosuhteet, joissa reagenssin sisältämät osalajit sitoutuvat selektiivisesti käytettävissä oleviin pinnan sidospaikkoihin muodostaen pysyviä pintasidoksia. Mitkä sidospaikat kulloinkin ovat käytettävissä pysyvän lopputuotteen aikaansaamiseksi määräytyy mm. kantajan pintarakenteen, reaktiolämpötilan ja muiden reaktioparametrien sekä reagenssin reaktiivisuuden ja sen reaktiossa muodostan sidosenergian mukaan. Ne pinnan ominaisuudet, jotka eniten vaikuttavat lopputulokseen, ovat kantajan pintaatomien rakennegeometria ja niiden elektronijakautuma (eli pinnan energiapotentiaali).

Menetelmässä noudatettavat reaktiolämpötila ja -aika sekä muut vastaavat olosuhteet riippuvat kantaja/reaktantti-

parista. Kantajasta ja reaktantista riippumatta keksinnön mukaan toteutettavalle menetelmälle on kuitenkin tunnusomaista, että pintasidosselektiivisyyden varmistamiseksi reagenssin höyrynpaine pidetään niin korkeana ja reaktioaika niin pitkänä, että reagenssin määrä on ainakin yhtä suuri kuin kulloinkin käytettävissä olevien pintasidospaikkojen määrä.

Esillä olevan keksinnön mukaan saavutetaan pintasidosselektiivisyysvaatimuksen toteuttamisella aktiivisen osaslajin tasainen jakautuma kyllästyvien pintareaktioiden avulla. Pintareaktioiden kyllästymisen hyväksikäyttö antaa aktiiviselle osaslajille tasaisen jakautuman ja ohjaa samalla aktiivisten osaslajien pitoisuuden kyllästystasolle, joka määräytyy reaktioon osallistuvien pintasidospaikkojen määrästä. Tästä syystä keksinnön toisena perusajatuksena on se, että niiden pintasidospaikkojen määrä, jotka asetetun lämpötilan, syötettävän reagenssin sekä kantajan pinnan kemiallisen rakenteen mukaan ovat käytettävissä pysyvän pintareaktiotuotteen aikaansaamiseksi, pitää ainakin likimain vastata katalyyttisesti aktiivisen aineen haluttua määrää valmistettavassa katalyytissä. Keksinnön mukaan pintasidospaikkojen määrään vaikutetaan tällöin kahdella pääasiallisella tavalla, nimittäin reaktiolämpötilan säädöllä ja/tai reagenssin sopivalla valinnalla.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimusten 1 ja 9 tunnusmerkkiosissa.

Keksinnössä yhdistetään pintaselektiivisyyden ja säädeltävyyden edut. Niinpä keksinnön avulla voidaan saada aikaan hetero-geeninen katalyytti, jonka aktiivisuus pienelläkin katalyytti-metallimäärällä on yhtä korkea kuin sellaisen suuremman metallimäärän omaavan katalyytin aktiivisuus, joka on valmistettu perinteisellä tavalla. Samalla saadaan lopputuotteen metallipitoisuus tarkasti säädetyksi ennalta valittua pitoisuutta vastaavaksi.

Tämän hakemuksen puitteissa käytetään seuraavia määritelmiä:

Katalyyttireagenssillä tarkoitetaan kaasumaiseen muotoon saatettavaa lähtöainetta, joka kantajan pinnalla reagoidessaan muodostaa katalyyttisesti aktiivisen kohdan tai sen synnyttämiseen tarvittavan prekursorin. Katalyyttireagenssinä voidaan käyttää mitä tahansa heterogeenisten katalyyttien valmistukseen tavallisesti käytettyä, höyrystettävää tai kaasumaisessa muodossa olevaa yhdistettä. Kyseeseen tulevat siten mm. alkuainemetallit, kuten sinkki, metalliyhdisteet, kuten reniumoksidit, metallihalidit, kuten halogeenikromiyhdisteet, volframikloridit ja -oksikloridit, sekä metallikompleksit, kuten $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ja $\text{Mg}(\text{thd})_2$. *Organometalliyhdisteet*

Prekursorilla tarkoitetaan aktiivisen osalajin mahdollisia (inaktiivisia) esimuotoja, joista aktiivinen osalaji on saatavissa sopivan käsittelyn avulla.

Aktiivisella osalajilla tarkoitetaan kantajan pinnassa olevaa katalyyttisesti aktiivista komponenttia, joka voi olla esim. atomin, ionin, molekyylin, kemialliseen yhdisteen tai kompleksin muodossa. Tavallisesti aktiivinen osalaji käsittää kantajan pinnalla olevan metalli-ionin tai -atomin tai metalliyhdisteen.

Kantaja on kiinteässä faasissa oleva aine, jolla on ainakin suhteellisen laaja pinta, jolle katalyyttisesti aktiivinen aine tai sen yhdiste voidaan kiinnittää. BET-menetelmällä määritettynä kantajan pinta-ala on tyypillisesti 10...1000 m²/g. Kantaja voi koostua epäorgaanisesta oksidista, kuten piidioksidista (silikageelistä), alumiinioksidista, thoriumoksidista, zirkoniumoksidista, magnesiumoksidista tai näiden seoksesta. Tämän tyyppiset kantajat ovat oleellisesti katalyyttisesti inaktiivisia. Kantajana voidaan myös käyttää ainetta, joka jo omalta osaltaan katalysoi haluttua kemiallista reaktiota. Esimerkkeinä mainittakoon luonnolliset ja synteettiset zeoliitit. Myös inaktiiviset kantajat, joiden pintaan on sitoutunut katalyyttisesti aktiivisen aineen osala-

jeja, ovat tämän hakemuksen puitteissa kantajia. Niinpä esim. valmistettaessa bimetallikatalyyttejä, muodostaa kantajaan kiinnittynyt ensimmäinen osaslaji osan toisen osalajin kantajapinnasta.

Reaktiotila on se tila, jossa kantaja ja reagenssit saateen vuorovaikutukseen keskenään.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän tarkoituksena on yhdistää pintasidosselektiivisyys ja säädeltävyys aktiivisen osalajin pitoisuuden suhteen. Keksinnön eräänä keskeisenä ominaisuutena on pintasidosselektiiviselle menetelmälle ominaisen pintareaktion kyllästymisen säilyttäminen.

Keksinnön mukainen menetelmä käsittää periaatteessa kolme vaihetta, joista esi- ja jälkikäsitteilyvaiheet ovat edullisia eräissä keksinnön suoritusmuodoissa, vaikka ne eivät keksinnön perusratkaisun kannalta ole välttämättömiä.

Pintasidosselektiivisen reaktiotilanteen aikaansaamiseksi kaikki reagenssit sekä esikäsitteilyä, katalyyttisesti aktiivisen osalajin kiinnittämistä että jälkikäsitteilyä varten tuodaan reaktiotilaan kaasuna, tyypillisesti yksi kerrallaan. Höyrystetyn katalyyttireagenssin höyrynpaine pidetään tällöin niin korkeana ja vuorovaikutus-aika kantajan pinnan kanssa niin pitkänä, että reagenssia on ainakin yhtä paljon ja edullisesti sitä on ylimäärin suhteessa kantaja-aineen sidospaikkoihin. Suhteessa sen atomi- tai molekyylikerroksen (nk. monolayer) määrään, joka täyttää kaikki kantajan pinnan käytettävissä olevat sidospaikat, käytetään tavallisesti noin 1...100-kertaista, edullisesti noin 1-...2-kertaista ylimäärää. Osalajin monolayer-määrä on laskettavissa esim. BET-menetelmällä määritetyn kantajan pinta-alan ja pinnan molekyyliarakenteen perusteella.

Keksinnön mukaan luodaan sellaiset olosuhteet, joissa kaasufaasissa oleva reagenssi reagoidessaan kantajan pinnan kanssa täyttää kaikki tai oleellisesti kaikki käytettävissä olevat sidospaikat, jolloin aikaansaadaan pinnan kyllästymisen ko. lämpötilassa.

Reagenssin kondensaation estämiseksi reaktiolämpötilaa ei saa laskea oleellisesti reagenssin höyrystymiseen käytettävän lämpötilan alle. Reagenssia ei myöskään saa päästää kondensoitumaan matkallaan reaktiotilaan. Lähtöaine, sen höyryn lämpötila sekä käytettävä lämpötila valitaan siten, ettei lähtöaineen hajoamista ja mahdollista hajoamistuotteiden kondensoitumista pääse tapahtumaan.

Kokeellisesti voidaan määrittää lämpötilaikkuna eli lämpötilaväli, jossa reaktio edullisesti suoritetaan. Tällaisen ikkunan alarajan määrää höyrystettävän reagenssin kondensoitumislämpötila sekä halutun pintasidoksen syntymiseen tarvittava aktivointi-energia. Katalyyttireagenssin kondensoitumislämpötilaa ei näet voida pitää lämpötilan alarajana, mikäli tämä lämpötila ei riitä antamaan reagenssille aktivointikynnyksen ylittämiseen tarvittavaa energiaa. Ylärajana on alempi seuraavista lämpötiloista: reagenssin hajoamislämpötila tai se lämpötila, jossa kantajaan kemisorboitunut osaslaji tai sen prekursori alkaa oleellisesti desorboitua halutuista sidospaikoista. Reagenssi valitaan niin, että kemisorption edellyttämä aktivointienergia ylitetään lämpötilassa, jossa desorptio halutuista sidospaikoista ei ole vielä merkitsevä. Aktivointi- ja desorptioenergiat eivät yleensä ole tunnettuja, joten sopivan reaktantin valinta ja lämpötilan etsintä on tehtävä kokeellisesti.

Katalyyttireagenssin höyryn ja kantajan välinen reaktio voidaan suorittaa korotetussa paineessa, normaali-ilmanpaineessa tai alipaineessa. Keksinnön erään sovellutusmuodon mukaan toimitaan 0,1...100 mbar:n paineessa. Etuna alipaineen käytöstä on se, että puhtaus reaktiotilassa paranee ja diffuusionopeus lisääntyy. Toinen edullinen sovellutusmuoto on normaalin ilmanpaineen käyttö. Tämän etuna on yksinkertaisempi laitteisto. Ilmanpaineprosesssia on edullista käyttää, kun reagenssilla reaktio-olosuhteissa on ilmanpaineen suuruusluokkaa oleva osapaine, mieluummin yli noin 100 mbar.

Reaktioaikaan vaikuttaa pääasiassa kaasumolekyylien tunkeutuminen kantajan huokosiin. Kaasun diffuusio kantajahiukkasten väliin on hyvin nopea verrattuna huokosten sisään suuntautuvaan diffuusion. Reaktioaika valitaan niin pitkäksi, että aktiivista komponenttia sisältävä kaasu on riittävässä vuorovaikutuksessa kantajan sidospaikkojen kanssa ja aikaansaadaan haluttu pinnan kyllästyminen. Suoritetuissa kokeissa 0,1...10 tunnin, tavallisesti 0,5...2 tunnin aika osoittautui riittäväksi tämän tavoitteen saavuttamiseksi käytetyllä 1...20 g:n kantajamäärällä.

Eräässä edullisessa sovellutusmuodossa suojakaasuvirtaus johdetaan staattisen kantajapatsaan läpi nopeudella, joka on huomattavasti reagenssin termistä nopeutta pienempi. Edullisimmin kantajakaasun nopeus valitaan siten, että se ainakin likimain vastaa kantajan huokosiin reaktio-olosuhteissa toteutuvaa tunkeutumisnopeutta. Kyllästymistekniikan ansiosta voidaan näet käyttää alhaista virtausnopeutta, joka varmistaa efektiivisen reagenssin ja pinnan välisen vuorovaikutuksen. Yksittäiset reagenssimolekyylit tekevät lukuisia törmäyksiä pinnan kanssa, mikä puolestaan johtaa siihen, että kantajan sidospaikat saadaan tehokkaasti täytetyiksi ilman merkittävää makroskooppista yliannostusta. Tyypillinen syöttönopeus tässä sovellutusmuodossa on noin 10 cm/min. Kyllästystilanteen toteaminen voidaan tehdä määrittämällä valmiista lopputuotteesta aktiivisen osalajin tai prekurssin pitoisuus siitä osasta, joka reaktiossa on ollut kantajapatsaan yläosassa (eli kaasun tulopäässä) ja vastaavasti sen alaosassa (eli poistopäässä). Mikäli saatavat pitoisuudet ovat yhtä suuret, niin kyllästyminen on saavutettu.

Esikäsitteilyn avulla pyritään aikaansaamaan määrätty määrä haluttuja sidospaikkoja kiinnitettävälle katalyyttisesti aktiiviselle komponentille. Esikäsitteily voidaan suorittaa lämpökäsittelynä tai kemiallisena käsittelynä tai näiden yhdistelmänä.

Katalyytin ominaisuuksien optimoimiseksi voidaan sille tarvittaessa suorittaa jälkikäsitteily. Tämä voi esim. koostua

lämpökäsittelystä, jossa katalyytti kuumennetaan haluttuun lämpötilaan, joka tavallisesti on kiinnityslämpötilaa ainakin jonkin verran korkeampi. Kun halutaan muuttaa katalyytisesti aktiivisen kohdan hapetusastetta suoritetaan lämpökäsittely hapettavissa tai vastaavasti pelkistävässä olosuhteissa. Jälkikäsittelyssä voidaan myös saattaa valmistettu katalyytti vuorovaikutukseen aktiivisen osalajin sidosympäristöön tai pintaan sitoutuneeseen prekursoriin vaikuttavan höyryn, esim. vesihöyryn, kanssa.

Edellä esitetyn pintasidosselektiivisen menetelmän puitteissa kemisorboituvan aktiiviosalajin pitoisuutta säädellään keksinnön mukaan kyllästystason kautta, mikä voi tapahtua esim. vaikuttamalla

- reaktio-olosuhteisiin (A),
- pintareaktioon osallistuvaan pintaan (B) ja
- kaasufaasissa tuotavaan reagenssiin (C).

Saavutettava pintareaktion kyllästystaso määräytyy näiden kolmen mainitun osatekijän yhteisvaikutuksesta.

Perussäätelykeinona voidaan pitää reaktio-olosuhteita A. Reaktio-olosuhteista tärkein säätelyparametri on reaktiolämpötila. Reaktiolämpötilan muuttumisen rajat ja niiden säätelyvaikutus riippuu oleellisesti pintareaktioon osallistuvasta pinnasta B ja reagenssista C. Kukin B/C-yhdistelmä tuottaa sille ominaisen lämpötilaikkunan ja pitoisuuden säätelyalueen.

Reaktiolämpötilan säätelyrajat (lämpötilaikkuna) määräytyvät kyllästymisolosuhteiden säilymisestä. Reaktiolämpötilaa voidaan käyttää kyllästystason säätelyyn, mikäli pinnalla B on reagenssille C erilaisen aktivointienergian tarvitsevia tai erilaisen sidosenergian muodostavia sidospaikkoja. Mikäli pinnalla on reagenssille vain yhden tyyppisiä sidospaikkoja (=saman aktivointienergian ja saman sidosenergian omaavia sidospaikkoja) on kyllästystaso reaktiolämpötilasta riippumaton reaktion lämpötilaikkunan rajoissa.

Mikäli pinnalla on reagenssille kahdenlaisen aktivointienergian E_{a1} ja E_{a2} ($E_{a1} < E_{a2}$) tarvitsevia sidospaikkoja voidaan reaktion lämpötilaikkunan rajoissa löytää rajalämpötila (tai muutoksen lämpötila-alue), jonka alapuolella vain aktivointienergian E_{a1} tarvitsevat sidokset muodostuvat ja jonka yläpuolella kummankin aktivointienergian E_{a1} :n ja E_{a2} :n tarvitsevat sidokset muodostuvat. Tällöin reaktiolämpötilaa voidaan käyttää kahden erilaisen kyllästystason toteuttamiseen.

Mikäli pinnalla on reagenssille kahdenlaisen sidosenenergian E_{s1} ja E_{s2} ($E_{s1} < E_{s2}$) muodostavia sidospaikkoja, voidaan reaktion lämpötilaikkunan rajoissa löytää rajalämpötila (tai muutoksen lämpötila-alue), jonka alapuolella sekä E_{s1} :n että E_{s2} :n muodostavat sidokset säilyvät ja jonka yläpuolella vain E_{s1} :n muodostamat sidokset säilyvät. Myös tässä tapauksessa voidaan reaktiolämpötilaa käyttää kahden erilaisen kyllästystason toteuttamiseen.

Sekä aktivointienergia E_a että sidosenenergiat E_s voivat olla jakautuneita, jolloin pinnalla B on reagenssille tarjolla sidospaikkoja, joiden tarvitsemat aktivointienergiat ovat jakautuneet välille $E_a(\min) \dots E_a(\max)$ ja joiden muodostama sidosenenergia on jakautunut välille $E_s(\min) \dots E_s(\max)$.

Jakautuneen aktivointi- tai sidosenenergian tapauksessa voidaan reaktion lämpötilaa käyttää kyllästystason säätelyyn ko. energiajakautumien määräämissä rajoissa.

Edellä esitetyn perusteella keksinnön eräs edullinen sovellutusmuoto käsittää sen, että reaktion lämpötila asetetaan arvoon, jossa syötettävän reagenssin kanssa reagoi pysyvän pintasidoksen muodostaen vain osa kaikista niistä pinnan sidospaikoista, jotka periaatteessa ovat käytettävissä lämpötilan ala- ja ylärajan välisellä lämpötila-alueella. Edullisesti lämpötila saatetaan arvoon, jossa syötettävän reagenssin kanssa reagoivat ainakin kahden eri korkean aktivointienergiakynnyksen omaavat pintasidospaikat.

Keksinnön toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan lämpötila saatetaan taas sellaiseen arvoon, jossa syötettävän reagenssin kanssa reagoivat keskenään samansuuruisen aktivointi-energian omaavat pintasidospaikat.

Kuten selityksen yleisessä osassa todettiin, voidaan pysyvän lopputuotteen muodostavaan reaktion osallistuvien pintasidospaikkojen määrään vaikuttaa paitsi reaktiolämpötilan säädöllä myös reagenssin valinnalla. Niinpä keksinnön erään edullisen sovellutusmuodon mukaan syötettävä reagenssi valitaan siten, että vain osa kaikista asetetussa lämpötilassa käytettävissä olevista pintasidospaikoista voi reagoida pysyvän reaktiotuotteen muodostaen reagenssin kanssa. Tällöin valitaan esim. sellainen reagenssi, joka reagoi vain kemiallisesti samankaltaisten pintasidospaikkojen kanssa. Tällaisia reagenssejä ovat ne, jotka reagoivat vain pinnan hydroksyyli-ryhmien kanssa, kuten kromyylihalidit. Toisen vaihtoehdon mukaan valitaan reagenssi, joka molekyylikooltaan on niin iso, etteivät sen molekyylit voi kiinnittyä vieräkkäisiin pintasidospaikkoihin. Pintaan kiinnittyneenä tällainen molekyyli "varjostaa" viereisiä pintasidospaikkoja estäen niiden täyttymisen.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selostuksen ja sovellutusesimerkkien avulla. Todettakoon, että annettavassa selostuksessa on kuvattu ainoastaan muutama keksinnön edullinen sovellutusmuoto. Keksinnön puitteissa voidaan kuitenkin ajatella alla esitettävistä yksityiskohdista poikkeaviakin ratkaisuja.

Kuviossa 1 on esitetty titaatin pitoisuus reaktiokierrosten lukumäärän funktiona muutettaessa kantajan pinnan pintasidospaikkojen lukumäärää toistetuilla pintareaktioilla.

Kuviossa 2 on esitetty eri kromireagensseistä silikageeliin kiinnittyneen kromin määrä esikuumennuslämpötilan funktiona.

Seuraavassa annetaan vielä yhteenveto niistä erilaisista säätelytavoista, joilla kiinnitettävän aktiivisen metalli-

komponentin pitoisuutta katalyytissä voidaan säädellä pintasidosselektiivisen prosessin mukaan toimittaessa. Samoilla menetelmillä voidaan säädellä myös aktiivisen kohdan modifioimiseksi käytettävien lisäaineiden/ligandien pitoisuutta.

A: Reaktiolämpötilaa voidaan muuttaa siten, että aikaansaadetaan halutut olosuhteet pintasidosreaktioille

B: Pintaan voidaan vaikuttaa:

- estoreagenssillä, joka deaktivoi käytettävissä olevia sidospaikoja,
- pintasidospaikkoja lisäävällä reagenssillä, ja
- toistetuilla pintareaktioilla, joilla muutetaan pinnan kemiallista luonnetta.

C: Reagenssin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa:

- valitsemalla kemialliselta reaktiotavaltaan erilaisia reagenssimolekyylejä,
- valitsemalla erikokoisia reagenssimolekyylejä

Reaktiolämpötila:

Kantajen sidospaikkojen potentiaalienergia vaihtelee sidospaikan ja sen välittömän lähiympäristön mukaan. Kaasuna pinnalle tuotava metalliyhdiste vaatii tietyn energian, jotta muodostuisi kemiallinen sidos ko. sidospaikan kanssa. Reaktiolämpötilaa nostamalla tuodaan lisäenergiaa, jolloin suuremman energiamäärän vaativat sidokset pystyvät muodostumaan. Kun lämpötilaa nostetaan, alkaa metalliyhdisteen desorptio pinnasta kasvaa. Täten reaktiolla voidaan kokeellisesti määrittää reaktioikkuna, jonka alarajan määrää metalliyhdisteen kondensoitumislämpötila ja/tai reaktiokynnyksen ylittämiseen tarvittava lämpötila ja ylärajan määrää joko reagenssin hajoamislämpötila tai lämpötila, missä reagenssi oleellisesti desorboituu.

Lämpötilaikkunan sisällä voidaan vielä rajata metalliyhdisteen sitoutuminen joko kaikkiin käytettävissä oleviin sidospaikkoihin tai vain tietyn sidosenergian ylittäviin tai tietyn aktivointienergian alittaviin sidospaikkoihin.

Esimerkkinä esitetään TiCl_4 :n sitoutuminen silikaan eri lämpötiloissa (esimerkki 1).

Estoreagenssin käyttö:

Sidospaikkoihin voidaan selektiivisesti kiinnittää katalyyttireaktion kannalta inertti molekyyli, joka deaktivoi energialtaan määrätyt sidospaikat. Tällöin kiinnitettävälle molekyylille jää vähemmän sidospaikkoja ja metallipitoisuus pienenee. Estoreagenssi voidaan metalliyhdisteen kiinnityksen jälkeen myös poistaa tai muuttaa kemiallisesti toiseen muotoon, mikäli se häiritsee katalyyttistä reaktiota tai sidospaikat halutaan täyttää toisella aktiivisella metalliyhdisteellä..

Esimerkkinä esitetään heksametyylidisilatsaanin käyttö estoreagenssinä ennen kromiasetyyliasetonaatin kiinnittämistä silikaan (esimerkki 2).

Pintasidospaikkoja lisäävä reagenssi:

Pintasidospaikkoja voidaan lisätä myös kemiallisesti sopivan reagenssin avulla. Tällöin reagenssi voi olla esimerkiksi vesihöyry, jonka annetaan reagoida käytetyn pinnan kanssa määrätyssä lämpötilassa. Tässä reaktiossa pintaa stabiloituu ko. lämpötilaa ja kyseistä pintaa vastaava OH-tiheys. Jos esimerkiksi bimetallikatalyytin valmistuksessa halutaan ensimmäiseksi pinnalle tuotavan metallin pitoisuuteen, poistetaan lämpökäsittelyllä OH-sidospaikkoja ja tuodaan ensimmäinen metalli. Tämän jälkeen pinta vesihöyrykäsittelään, minkä jälkeen toista metallia voidaan saada kiinnitetyksi enemmän. Esimerkkiin liittyy oleellisesti myös toinen tapa lisätä OH-sidospaikkoja. Jos ensimmäiseksi pinnalle tuotava yhdiste on metallihalogenidi, korvautuu vesihöyrykäsittelyssä halogenidi-ionit OH-ryhmillä vetyhalogenidien vapautuessa. Tällöin luodaan uusia sidospaikkoja toiseksi tuotavalle metallia sisältävälle reagenssille.

Kantajen pinnan modifiointi toistetuilla pintareaktioilla:

Kantajen sidospaikkojen määrään pinnalla voidaan vaikuttaa muuttamalla pinnan kemiallista luonnetta toistuvien pinta-reaktioiden avulla ennen varsinaisen katalyyttisesti kiinnostavan reagenssin reaktiota. Modifioinnissa on kyse vähintään kahden erilaisen pintareaktion vuorottelusta yhden tai useamman kerran siten, että pinnan kyllästymisen saavutetaan kunkin reaktion aikana.

Tyypillisesti yksi reaktioista on metallia sisältävän reagenssin ja pinnan välinen reaktio. Tämän jälkeen suoritettavassa yhdessä tai useammassa reaktiossa voidaan pintaan kemiallisesti kiinnittyneestä reagenssista poistaa mahdollisia ylimääräisiä ryhmiä ja luoda uusia sidospaikkoja jatkoa varten. Uusia sidospaikkoja voi esimerkiksi syntyä, kun kiinnittyneestä reagenssista poistetaan ligandeja, jolloin paljastetaan ligandien varjoon jääneitä alkuperäisen pinnan sidospaikkoja. Uusia sidospaikkoja voidaan myös luoda vaihtoreaktiossa kiinnittyneen reagenssin ja seuraavan reaktion reagenssin välillä, jolloin reaktioita vuorotellen toistettaessa muodostuu jotakin yhdistettä, esim. oksidia tai nitridiä. Muodostuvan yhdisteen kidemuotoon voidaan tietyissä tapauksissa vaikuttaa valitsemalla lähtöpinnan sidospaikat (esikäsittelyn avulla) ja reaktiolämpötila siten, että titetyt reaktiotyypit ovat vallitsevia.

Esimerkkeinä pinnan modifioinnista ennen varsinaisen reagenssin reaktiota esitetään alumiinioksidin (esim. 3) ja titaanioksidin (esim. 4) kasvattaminen silikalle.

Erilaiset reagenssimolekyylit:

Kemialliselta luonteeltaan eri tavoin reagoivat molekyylit antavat erilaisen aktiivisen metalliyhdistepitoisuuden.

Esimerkiksi kromyylikloridi (CrO_2Cl_2) ja kromiasetyyliasetonaatti ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) kiinnittyvät erilaisiin sidospaikkoihin. Kromyylikloridi reagoi pinnan hydroksyyli ryhmien kanssa va-

pauttaen 1 tai 2 HCl molekyyliä/sitoutunut Cr. $\text{Cr}(\text{acac})_3$ sen sijaan reagoi H-sidoksellisiin pintapaikkoihin, jolloin yksi kolmesta ligandista irtoaa. Cr-pitoisuus voidaan kromyylikloridilla säädellä silikalla välillä 1,8...5 p-% ja asetyyliasetonaatilla välillä 0,6...2,4 p-%, kun silikan esikuumennus on tehty 820...200°C:ssa.

WOCl_4 ja WC_6 ovat kooltaan melko samanlaiset, mutta pinta-sidoksen muodostumisen suhteen erilaiset. Tästä on esimerkiksi volframin sitoutuminen aluminalle WOCl_4 :stä ja WCl_6 :sta. Reaktio tapahtuu pinnan hydroksyyliyhdyntien kanssa vaihtoreaktiolla, jolloin vapautuu 1 tai 2 HCl-molekyyliä jokaista kiinnittynyttä W-osaslajimolekyyliä kohti.

Yllä mainittuja reaktioita havainnollistavat esimerkit 5 ja 6.

Reagenssimolekyylin koko:

Kemiallisen luonteen ohella myös koko vaikuttaa kyllästystasoon. Molekyylikooltaan erisuuruiset metalliyhdisteet antavat mahdollisuuden säädellä aktiivisten osaslajien etäisyyttä toisistaan. Molekyylin kokoa kasvattamalla saadaan metalliatomit kauemmiksi toisistaan, koska kyllästystilassa riittävän reaktiolämpötilan vallitessa metalliyhdistettä ei kondensoidu jo kiinnittyneen yhdisteen päälle (ks. esimerkki 7). Esimerkki 7 on osittain lisäys esimerkkiin 5. Yhtenä syynä erilaiseen kyllästystasoon voidaan pitää kemiallisen luonteen ohella molekyylien erilaista kokoa, sillä esimerkiksi 450°C hydroksyyliyhdyntien ja H-sidoksellisten ryhmien suhteellinen osuus pinnalla on lähes sama.

Esimerkki 1:

Reaktiolämpötilan vaikutus

SiO_2 esikäsiteltiin 16 h 450°C:ssa ilmassa ja 4 h työssä 70 mbar:n paineessa. Silikaa (7 g) kuumennettiin työssä 70 mbar:n paineessa reaktiolämpötilaan, joka oli 175°C tai

450°C. Reaktiotilaan tuotiin typpivirrassa 2 tunnin ajan TiCl_4 -höyryä. Huuhdeltiin silikaa typessä 2 h reaktiolämpötilassa, jäähdytettiin. Silikan Ti-pitoisuus määritettiin. Ti-pitoisuudet olivat 3,3 p-% 175°C:n ja 2,6 p-% 450°C:n reaktion jälkeen. Myös Cl/Ti-suhde muuttuu 2,8:sta 2:een, kun reaktiolämpötila muutetaan 175°C:sta 450°C:seen. Tämä osoittaa, että TiCl_4 kiinnittyy paremmin kahteen OH-ryhmään, kun reaktiolämpötila on korkeampi. 175°C:ssa suurempi osa TiCl_4 :stä kiinnittyy yhteen OH-ryhmään.

Esimerkki 2:

Estoreagenssin käyttö

Kuumennettiin SiO_2 820°C:ssa 16 h ilmassa ja 450°C:ssa 4 h vakuuissa typpivirrassa. Laskettiin lämpötila 175°C:seen. Annettiin 50°C:sen höyrystetyn heksametyylidisilatsaanin reagoida 175°C:ssa silkan kanssa. Huuhdeltiin reagenssin ylimäärä pois 175°C:ssa typessä. Nostettiin lämpötila 200°C:seen ja annettiin $\text{Cr}(\text{acac})_3$:n reagoida 3 h näin käsitellyn silikan kanssa. Huuhdottiin typellä 200°C:ssa.

Vertailunäytteeseen kiinnitettiin ainoastaan kromia $\text{Cr}(\text{acac})_3$:sta samoissa olosuhteissa kuin yllä. Vertailunäytteen kromipitoisuus oli 0,65 p-%, kun taas silatsaanilla käsitellyssä näytteessä vastaava pitoisuus oli vain 0,08 p-%.

Esimerkki 3:

Pinnan modifiointi toistetuilla pintareaktioilla

Al_2O_3 -kerroksia voidaan kasvattaa silikan pinnalle tuomalla esikäsitellylle silikalle vuorotellen AlCl_3 ja H_2O -höyryä. Reaktio voidaan tehdä laajalla lämpötila-alueella, jolloin muodostuvan Al_2O_3 :n kasvunopeus riippuu reaktiolämpötilasta. Kun Al_2O_3 kiinnitettiin silikalle lämpötilassa 200°C, saatiin Al:n pintatiheys nousemaan 1, 2 ja 3 reaktiokierroksella 3,1, 5,6 ja 9,6 atomiin neliönanometriä kohti (at/nm^2). Reaktiolämpötilassa 420°C Al-pintatiheys oli yhden reaktiokierroksen jälkeen 1,7 at/nm^2 ja kahden kierroksen jälkeen keskimäärin 3,6 at/nm^2 . Edelleen kolmas ja neljäs kierros johtivat kyllästystasoihin 5,6 ja vastaavasti 7,3 atomia/ nm^2 .

Esimerkki 4:

Pinnan modifiointi toistetuilla pintareaktioilla

Vastaavanlainen oksidikerros kuin Al_2O_3 voidaan tehdä TiCl_4 ja H_2O -höyryä käyttäen vuorottain esikäsitelylle silikalle. Kasvunopeus on myös riippuvainen reaktiolämpötilasta. Lisäksi muodostuvan TiO_2 :n rakennetta voidaan muuttaa reaktiolämpötilaa nostamalla.

Kuviossa 1 on esitetty Ti-pitoisuus, kun on valmistettu 1 ja 2 reaktiokierroksella TiO_2 200°C :ssa ja 450°C :ssa.

Esimerkki 5:

Kemiallisesti eri tavalla reagoivien reagenssien käyttö

Sarja SiO_2 kantajia esikäsiteltiin eri lämpötiloissa 16 h ilmassa ja lisäksi 4 h vakuuissa 70 mbar:n paineessa joko esikäsitteilylämpötilassa tai 450°C :ssa, kun esikäsitteily oli tehty $450 \dots 820^\circ\text{C}$:ssa. Noin 7 g SiO_2 kuumennettiin tyypessä 70 mbar:n paineessa reaktiolämpötilaan, joka oli 220°C . Annettiin kromyylikloridin reagoida 3 h ajan silikan kanssa, minkä jälkeen huuhdeltiin typellä samassa lämpötilassa. Toisessa sarjassa reagenssina oli $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -höyry, jonka annettiin reagoida 3 tunnin ajan silikan kanssa. Kromipitoisuudet määritettiin kummastakin sarjasta. Pitoisuudet esikäsitteilylämpötilan funktiona on esitetty kuviossa 2. Kromipitoisuudet säätyvät esikäsitteilylämpötilan funktiona, mutta kyllästystaso on erilainen eri reagensseilla.

Esimerkki 6:

Kemiallisesti eri tavalla reagoivien reagenssien käyttö

Al_2O_3 :a (Grace, pinta-ala $280 \text{ m}^2/\text{g}$, hiukkaskoko $0,5 \dots 1,0 \text{ mm}$) kuumennettiin 420°C :ssa 16 tuntia ilmassa ja 3 tuntia vakuuissa typpivirrassa. Annettiin WCl_6 -höyryn reagoida alumiinioksidin kanssa 4 tuntia 420°C :ssa. Vastaava koe tehtiin käyttäen reagenssina WOCl_4 :a. Kummastakin näytteestä määritettiin W-pitoisuus ja saatiin kyllästystasoksi 2,3 p-% W,

kun käytettiin WCl_6 , ja 3,6 p-% WOCl_4 :llä. Erilaista kyllästystasoa voitaneen selittää kemiallisesti erilaisten reagenssien käytöllä.

Esimerkki 7:

Molekyylikooltaan erikokoisten reagenssien käyttö

Kuumennettiin SiO_2 :ta 450°C :ssa 126 h ilmassa ja 4 h vakuu-
missa (typessä). Annettiin kromyylikloridin reagoida 200°C :n
lämpötilassa silikan kanssa, jolloin Cr:n kyllästystasoksi
saatiin 3,7 p-%, eli 1,4 Cr-atomia/ nm^2 . Samoin esikäsite-
tylle silikalle kromiasetyyliasetonaatti antoi kyllästys-
tasoksi 1,4 p-% 200°C :ssa, eli 0,54 Cr-atomi/ nm^2 . Kromyyli-
kloridista saadaan tällöin 2,6-kertainen Cr-pitoisuus kromi-
asetyyliasetonaattiin verrattuna. Kromyylikloridi- ja kromi-
asetyyliasetonaattimolekyylien pinta-alojen suhde on 12:3,6.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä kantajasta ja ainakin yhdestä katalyyttisesti aktiivisesta aineesta koostuvan heterogeenisen katalyytin valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan

- reagenssi, joka sisältää katalyyttisesti aktiivista osaslajia tai tämän prekursoria, syötetään reaktio-tilaan, jossa se höyryfaasissa saatetaan reagoimaan kantajan pinnan kanssa,

t u n n e t t u siitä, että

- reaktion lämpötila asetetaan sellaiseen arvoon, jossa niiden pintasidospaikkojen määrä, jotka asetetun lämpötilan, syötettävän reagenssin sekä kantajan pinnan kemiallisen rakenteen mukaan ovat käytettävissä pysyvän pintareaktiotuotteen aikaansaamiseksi reagenssin ja kantajan pinnan reagoidessa, ainakin likimain vastaa katalyyttisesti aktiivisen aineen haluttua määrää valmistettavassa katalyytissä ja
- ainakin oleellisesti kaikki käytettävissä olevat pintasidospaikat saatetaan reagoimaan syötettävän reagenssin kanssa pitämällä katalyyttireagenssin höyrynpaine niin korkeana ja reagenssin ja kantajan välisen vuorovaikutuksen kesto niin pitkänä, että pinnan kanssa vuorovaikutuksessa olevan reagenssin määrä on ainakin yhtä suuri kuin mainittujen pintasidospaikkojen määrä,

jolloin asetettavan lämpötilan alarajana on reagenssin höyrystymislämpötila reaktiotilassa vallitsevissa olosuhteissa ja sen ylärajana on se lämpötila, jossa reagenssi alkaa oleellisesti kemiallisesti kaasufaasissa hajota.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila asetetaan arvoon, jossa syötettävän reagenssin kanssa reagoi pysyvän pintasidoksen muodostamisen vain osa kaikista niistä pinnan sidospaikoista, jotka periaatteessa ovat käytettävissä lämpötilan ala- ja ylärajan välisellä lämpötila-alueella

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että lämpötila saatetaan arvoon, jossa syötettä-
vän reagenssin kanssa reagoivat keskenään samansuuruisen
aktivointienergian omaavat pintasidospaikat.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että lämpötila saatetaan arvoon, jossa syötettä-
vän reagenssin kanssa reagoivat ainakin kahden eri korkean
aktivointienergiakynnyksen omaavat pintasidospaikat.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kantajan pinnan käytettävissä
olevien pintasidospaikkojen lukumäärää muutetaan ennen rea-
genssin syöttämistä käsittelemällä pintaa estoreagenssillä,
joka deaktivoi osan pinnan sidospaikoista.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kantajan pinnan käytettävissä
olevien pintasidospaikkojen lukumäärää lisätään ennen rea-
genssin syöttämistä käsittelemällä pintaa kemiallisesti
sopivan reagenssin.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että reagenssinä käytetään vesihöyryä.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kantajan pinnan kemiallista
luonnetta muutetaan toistuvien pintareaktioiden avulla
ennen katalyyttisesti kiinnostavan reagenssin ja pinnan
välistä reaktiota.
9. Menetelmä kantajasta ja ainakin yhdestä katalyyttisesti
aktiivisesta aineesta koostuvan heterogeenisen katalyytin
valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan
 - reagenssi, joka sisältää katalyyttisesti aktiivista
osaslajia tai tämän prekursoria, syötetään reaktio-
tilaan, jossa se höyryfaasissa saatetaan reagoimaan
kantajan pinnan kanssa,
 t u n n e t t u siitä, että

- syötettävä reagenssi valitaan siten, että niiden pintasidospaikkojen määrä, jotka käytettävän reagenssin, asetetun lämpötilan sekä kantajan pinnan kemiallisen rakenteen mukaan ovat käytettävissä pysyvän pintareaktiotuotteen aikaansaamiseksi reagenssin ja kantajan pinnan reagoidessa, ainakin likimain vastaa katalyyttisesti aktiivisen aineen haluttua pitoisuutta valmistettavassa katalyytissä ja
- ainakin oleellisesti kaikki käytettävissä olevat pintasidospaikat saatetaan reagoimaan syötettävän reagenssin kanssa pitämällä katalyyttireagenssin höyrynpaine niin korkeana ja reagenssin ja kantajan välisen vuorovaikutuksen kesto niin pitkänä, että pinnan kanssa vuorovaikutuksessa olevan reagenssin määrä on ainakin yhtä suuri kuin mainittujen pintasidospaikkojen määrä.

10 Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syötettävä reagenssi valitaan siten, että vain osa kaikista asetetussa lämpötilassa käytettävissä olevista pintasidospaikoista voi reagoida pysyvän reaktiotuotteen muodostaen reagenssin kanssa.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valitetaan sellainen reagenssi, joka reagoi vain kemiallisesti samankaltaisten pintasidospaikkojen kanssa.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valitaan reagenssi, joka reagoi vain pinnan hydroksyyliiryhmien kanssa.

13. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valitaan reagenssi, joka molekyylikooltaan on niin iso, etteivät sen molekyylit voi kiinnittyä vieräkkäisiin pintasidospaikkoihin.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagenssin ja kantajan pinnan välinen reaktio toteutetaan staattisessa kantajapatsaassa,

jonka läpi johdetaan reagenssia sisältävä suojakaasuvirtaus nopeudella, joka ainakin likimain vastaa kantajan huokosiin reaktio-olosuhteissa toteutuvaa tunkeutumisnopeutta.

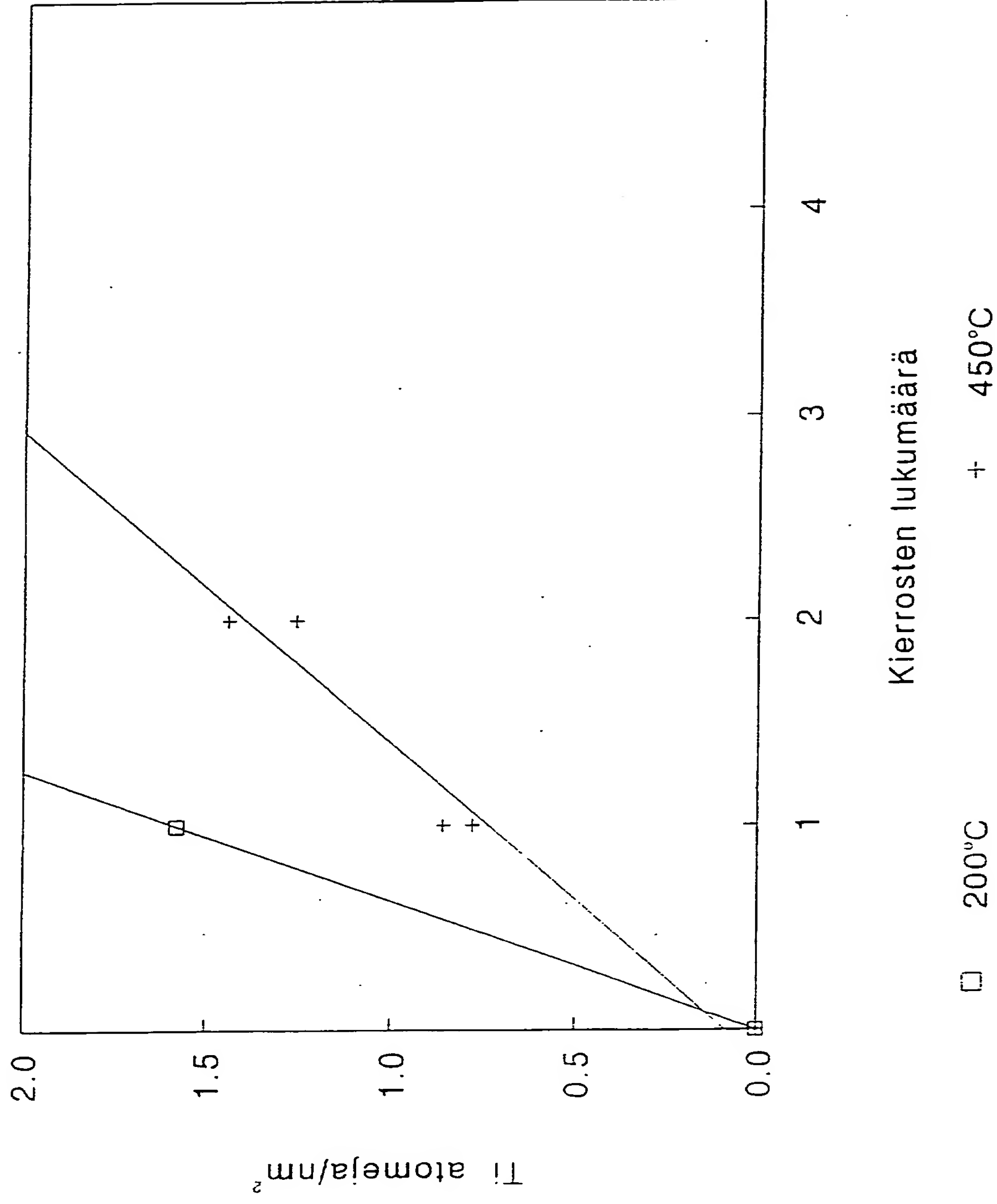


Fig. 1 Ti-pitoisuus toistuvien $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ -pintareaktioiden jälkeen.

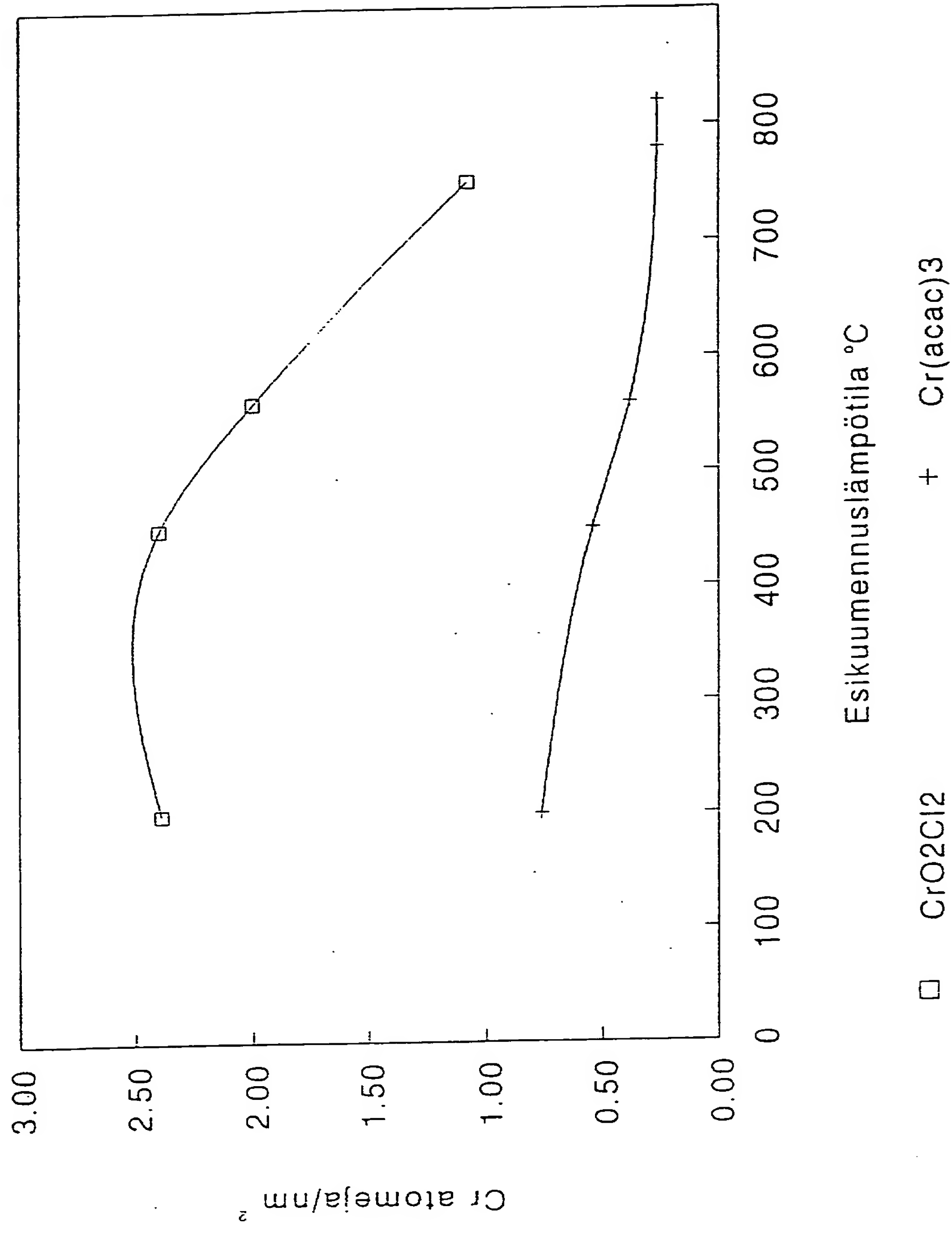


Fig. 2 Cr kiinnitettynä oksikloridista ja
asetyyliaasetonaatista